Теория гибридизации Л. Полинга, химическая связь и квантовая механика.

Безверхний Владимир Дмитриевич, Безверхний Виталий Владимирович.

Украина, e-mail: bezvold@ukr.net

Резюме: Теория гибридизации атомных орбиталей Л. Полинга проанализирована с использованием принципа квантовой суперпозиции. Показано, что принцип квантовой суперпозиции, и следовательно квантовая механика в целом, находятся в непреодолимом противоречии с теорией гибридизации атомных орбиталей. Так как понятие о σ- и π-связях автоматически следует из теории гибридизации, то и классическое химическое описание одинарных, двойных и тройных связей (на основании σ- и π-связей) также находится в непреодолимом противоречии с принципом квантовой суперпозиции.

Ключевые слова: Теория гибридизации атомных орбиталей Л. Полинга, принцип квантовой суперпозиции, химическая связь, σ-связь, π-связь, метод МО.

ВВЕДЕНИЕ.

Гипотезу о гибридизации, то есть о смешивании атомных орбиталей, предложил Л. Полинг в 1931 году для объяснения тетраэдрического окружения соединений типа метана [1]. У атома углерода на внешнем энергетическом уровне есть 2s- и 2p-орбитали, и поэтому у молекулы метана должны образоваться химические связи различные по энергии, и по направлению: три одинаковые связи направленные под прямым углом (используется 2p-орбитали), и четвертая более слабая связь направленная в некотором произвольном направлении (используется 2s-орбиталь). Но, в действительности у метана все четыре связи имеют одинаковую энергию и пространственно эквивалентны (направлены к вершинам тетраэдра). Для объяснения этого факта Л. Полинг предложил гипотезу о гибридизации АО: в присутствии четырех атомов водорода, 2s- и 2p-орбитали атома углерода образуют четыре

эквивалентные по энергии и по направлению гибридные орбитали (sp^3-орбитали), которые направлены вдоль четырех связей С-Н [2].

Данный подход (теория гибридизации) был широко применен в химии и сегодня он дает простую орбитальную картину эквивалентную структурам Льюиса. Теория гибридизации является неотъемлемой частью органической химии, так как понятие о σ- и π-связях, а значит и понятие о одинарных и кратных химических связях, является следствием гибридизации атомов углерода. Фактически на гипотезе гибридизации основано классическое понятие о локализованной химической связи. Поэтому, теория гибридизации объясняет связь в алканах, алкенах, алкинах и других органических и неорганических соединениях, а также дает возможность рисовать различные механизмы органических реакций (электрофильное присоединение, нуклеофильное замещение и т.п.).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ.

В методе МО молекулярная орбиталь в классическом каноническом описании является делокализованной орбиталлю, при этом само понятие о локализованной химической связи (то есть связи между двумя атомами) теряет смысл [3]. Приведем цитату из книги «Теория строения молекул» (смотри ссылку), которая хорошо передает смысл сказанного (дано описание МО характерное для университетских учебников по квантовой химии) [3]:

«В качественной теории МО получаемые в результате приближенных решений уравнения Шрёдингера молекулярные орбитали многоатомных молекул являются в общем случае многоцентровыми функциями — линейными комбинациями АО нескольких атомных центров. Такое описание не связано прямо с понятием химической связи в структурной теории, где связь представляет собой локальное свойство, относящееся к двум соседним атомам. Можно преобразовать атомные орбитали таким образом, чтобы придать им направленность, характерную для конфигурации образуемых данным атомом химических связей, и на основе этих новых (гибридных) АО подойти к описанию и прогнозированию

геометрии молекул. Представления о гибридизации атомных орбиталей были введены в 30-х годах нашего столетия Л. Полингом. Понятие о гибридизации орбиталей тесно связано с понятием о локализованных МО.

...Делокализованные по многим центрам молекулы МО, полученные в результате решения уравнений Рутана (4.62), называемые каноническими МО, можно преобразовать к другому виду МО, локализованных на определенных связях (или фрагментах) молекулы. Такие МО называют локализованными и обозначают как ЛМО…».

Если посмотреть на волновые функции канонических делокализованных МО метана [3, стр. 386]:

$$\Psi1 = A(2S) + B(Ha + Hb + Hc + Hd)$$

$$\Psi2 = A(2px) + B(Ha + Hb - Hc - Hd)$$

$$\Psi3 = A(2py) + B(Ha - Hb - Hc + Hd)$$

$$\Psi4 = A(2pz) + B(Ha - Hb + Hc - Hd)$$

то очевидно, что канонические МО полностью делокализованные по всем атомам водорода в молекуле, и не локализованы на отдельных связях С-Н. Так как каждая каноническая МО включает 1s-орбитали всех четырех атомов водорода, то есть каждая МО делокализированна по всем четырем связям С-Н, и поэтому понятие о локализированной химической связи не имеет смысла (в данном описании). Более того, приведенная система уравнений подтверждается экспериментальными данными фотоэлектронной спектроскопии, которые отчетливо показывают наличие двух энергетических уровней в молекуле метана:

первый потенциал ионизации метана (13,2 эВ) соответствует отрыву электрона с одной из Ψ(2,3,4)-орбиталей;

а второй «первый» потенциал ионизации метана (22,1 эВ) соответствует отрыву электрона с Ψ1-орбитали [3, стр. 386].

Наличие у молекулы метана двух «первых» потенциалов ионизации невозможно объяснить с помощью эквивалентных гибридизованных МО, так как при таком описании все связи в

молекуле метана абсолютно эквивалентные, а значит и все 8 электронов также эквивалентные (и поэтому первый потенциал ионизации должен быть один). Но данные фотоэлектронной спектроскопии показывают, что такое описание не соответствует действительности. Но, необходимо помнить, что если метод МО проанализировать с точки зрения квантовой механики, то он тоже не соответствует действительности, так как противоречит принципу квантовой суперпозиции [4].

Можно показать, что теория гибридизации также противоречит принципу квантовой суперпозиции. Это очевидно уже из того факта, что в теории гибридизации получают гибридные АО смешиванием соответствующих АО (s-, p-, d-) конкретного атома, то есть их получают линейной комбинацией АО [3, стр. 387]. Но, из принципа квантовой суперпозиции строго следует, что при линейной комбинации АО невозможно получить «новое качество», то есть гибридную АО (или МО) [4, стр. 3 – 5]. При этом не существенно кому принадлежат исходные АО: одному атому (теория гибридизация) или различным атомам (теория МО).

Напомним, что в теории МО делается одно принципиальное допущение, а именно то, что волновая функция одноэлектронной молекулярной орбитали $\Psi_{мо}$ есть линейная комбинация одноэлектронных АО различных атомов. Так для двухатомной молекулы А-В мы получим уравнение [5]:

$$\Psi\ MO = C_1\ \Psi\ A(AO) + C_2\ \Psi\ B(AO)$$

При гибридизации мы также имеем линейную комбинацию одноэлектронных АО, но уже одного атома, например атома углерода. Для sp-гибридизированной орбитали это можно записать так:

$$\Psi\ (sp\text{-}AO) = C_1\ \Psi\ (s\text{-}AO) + C_2\ \Psi\ (p(x)\text{-}AO)$$

Л. Полинг для молекулы метана привел эквивалентный ряд тетраэдрических орбиталей (гибридных), смотри рисунок [6]:

$$t_{111} = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z);$$

$$t_{1\bar{1}\bar{1}} = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z);$$

$$t_{\bar{1}1\bar{1}} = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z);$$

$$t_{\bar{1}\bar{1}1} = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y - p_z).$$

Как видно из уравнений Полинга, они по сути ничем от соответствующего уравнения для МО не отличаются: в обоих случаях мы имеем линейную комбинацию АО, но при гибридизации эти одноэлектронные орбитали принадлежат одному атому.

Таким образом, и теория МО, и теория гибридизации основаны на одном принципиальном допущении:

результирующая волновая функция одноэлектронной орбитали (или МО, или гибридной АО) есть линейная комбинация одноэлектронных атомных орбиталей (или разных атомов, или одного атома).

Продемонстрируем это общим уравнением волной функции одноэлектронной орбитали для МО двухатомной молекулы (АВ), и sp-гибридной АО:

$$\Psi\ (\text{MO or sp-AO}) = C_1\ \Psi\ (\text{AO(A) or s-AO}) + C_2\ \Psi\ (\text{AO(B) or p(x)-AO})$$

Поэтому, доказательство приведенное о противоречии теории МО принципу квантовой суперпозиции корректно и для теории гибридизации, так как принцип квантовой суперпозиции при любой линейной комбинации АО запрещает получение «нового качества» (или МО, или гибридизованной АО) [4]. Это строго следует из самого принципа квантовой суперпозиции [7]. Перейдем к доказательству.

Для этого вспомним принцип квантовой суперпозиции [8]:

«Например, рассмотрим два квантовых состояния (реально существующих), описываемых волновыми функциями $\psi 1$ и $\psi 2$. Из принципа суперпозиции [1, стр. 21] следует, что их линейная комбинация ($\psi 3 = C1\psi 1 + C2\psi 2$) будет третьим квантовым состоянием (тоже реально существующим), которое будет описываться волновой функцией $\psi 3$. Что это значит?

Дело в том, что измерение некоторой физической величины d в состоянии |ψ1> даст d1, а измерение значения d в состоянии |ψ2> даст d2. Когда реализуется третье квантовое состояние |ψ3>, то при измерении физической величины квантовая система будет принимать значения d1 и d2 с вероятностями соответственно $|C1|^2$ и $|C2|^2$. То есть, в квантовом состоянии |ψ3>, когда у нас будет много измерений, мы получим иногда значение d1, а иногда d2 (с определенной известной частотой). Но, именно этого в теории резонанса быть не может...».

И учтем то, что в квантовой химии при рассмотрении молекул в приближении независимых частиц многоэлектронная волновая функция должна иметь вид произведения одноэлектронных волновых функций [9, 7]. Поэтому, для теории гибридизации мы сконструируем такую гибридную волновую функцию произведением членов, которые сами являются линейными комбинациями одноэлектронных волновых функций:

$$\Psi(sp(x)\text{-}AO) = \Psi(sp(x)\text{-}AO)(1) * \Psi(sp(x)\text{-}AO)(2)$$

$$\Psi(sp(x)\text{-}AO)(1) = \Psi(s\text{-}AO)(1) + \Psi(p(x)\text{-}AO)(1)$$

$$\Psi(sp(x)\text{-}AO)(2) = \Psi(s\text{-}AO)(2) + \Psi(p(x)\text{-}AO)(2)$$

Здесь цифрами 1 и 2 пронумерованы электроны 1 и 2, которые находятся на соответствующих орбиталях.

Проведем квантово-механический анализ для простейшего случая, а именно для sp-гибридизации, так как очевидно, что результаты такого анализа будут корректны и для всех остальных типов гибридизации. Для этого рассмотрим атом углерода (в возбужденном состоянии), который имеет один электрон на 2s-орбитали и три электрона на трех соответствующих 2p-орбиталях (2p(x)-, 2p(y)-, 2p(z)-). Проанализируем sp(x)-гибридизацию. То есть, будем рассматривать только 2s-одноэлектронную и 2p(x)-одноэлектронную атомные орбитали. Тогда главное допущение теории гибридизации можно сформулировать так [6, стр. 87 - 104]:

при гипотетическом смешивании одноэлектронной 2s-орбитали и одноэлектронной 2p(x)-орбитали мы получим две энергетически эквивалентные sp-орбитали (направленные в противоположные концы оси x от начала координат).

Данное допущение можно выразить соответствующими уравнениями:

$$\Psi(sp(x)\text{-}AO)(1) = \Psi(s\text{-}AO)(1) + \Psi(p(x)\text{-}AO)(1)$$

$$\Psi(sp(x)\text{-}AO)(2) = \Psi(s\text{-}AO)(2) + \Psi(p(x)\text{-}AO)(2)$$

Проанализируем первое уравнение:

$$\Psi(sp(x)\text{-}AO)(1) = C_1\,\Psi(s\text{-}AO)(1) + C_2\,\Psi(p(x)\text{-}AO)(1)$$

Рассмотрим первое квантовое состояние электрона 1, которое представляет собой этот электрон находящийся на s-AO(1) и которое описывается волновой функцией Ψ(s-AO)(1). Второе квантовое состояние этого же электрона будет представлять собой данный электрон находящийся на p(x)-AO(1) и которое описывается волновой функцией Ψ(p(x)-AO(1). Из принципа квантовой суперпозиции однозначно следует, что и их линейная комбинация

$$\Psi(sp(x)\text{-}AO)(1) = C_1\,\Psi(s\text{-}AO)(1) + C_2\,\Psi(p(x)\text{-}AO)(1)$$

будет третьим квантовым состоянием, которое будет описываться волновой функцией Ψ(sp(x)-AO)(1). Из принципиального допущения теории гибридизации однозначно следует, что их линейная комбинация будет представлять собой гибридную орбиталь с определенной энергией. Но это прямо противоречит принципу квантовой суперпозиции.

Исходя из этого уравнения

$$\Psi(sp(x)\text{-}AO)(1) = C_1\,\Psi(s\text{-}AO)(1) + C_2\,\Psi(p(x)\text{-}AO)(1)$$

и согласно принципу квантовой суперпозиции, когда реализуется третье квантовое состояние |ψ3> (которое описывается волновой функцией Ψ(sp(x)-AO)(1)), то при измерении физической величины, например энергии орбитали, квантовая система будет принимать значения E1 (энергия s-AO) и E2 (энергия p(x)-AO) с частотой соответственно |C1|^2 и |C2|^2, то есть она будет иметь дискретное описание. При измерении энергии гибридной орбитали, мы иногда будем регистрировать значение E1, а иногда значение E2. Но это прямо

противоречит идеи теории гибридизации, так как должна образовываться sp(x)-гибридная одноэлектронная орбиталь с определенной энергией (Ei) отличной от энергий отдельных АО (s-АО, p(x)-АО). Но принцип квантовой суперпозиции это запрещает. При линейной комбинации одноэлектронных атомных орбиталей, мы не сможем получить «новое качество» то есть sp(x)-гибридную одноэлектронную орбиталь, а будем всегда иметь соответствующий спектр АО. И это противоречие является фундаментальным и непреодолимым.

Анализ второго уравнения

$$\Psi(sp(x)\text{-}AO)(2) = C_1\,\Psi(s\text{-}AO)(2) + C_2\,\Psi(p(x)\text{-}AO)(2)$$

в котором рассматривается линейная комбинация одноэлектронных АО (s-АО, p(x)-АО) с вторым электроном (2) полностью аналогичен вышесказанному. Поэтому, можно сделать вывод, что теория гибридизации находится в непреодолимом противоречии с принципом квантовой суперпозиции и квантовой механикой в целом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Используя принцип квантовой суперпозиции проанализирована теория гибридизации Л. Полинга, и показано, что она вступает в непреодолимое противоречие с принципом КС. Причем, это противоречие концептуальное. Более того, поскольку исходя из гипотезы гибридизации атомов, в химии осуществляется логический переход к понятию о σ- и π-связях, то очевидно, что современные представления о локализованных химических связях (одинарных, кратных) противоречит квантовой механики в целом. Причина проста: принцип квантовой суперпозиции запрещает получать из линейной комбинации АО «новое качество» (гибридную орбиталь, МО, σ-связь, π-связь и т. п.), так как согласно данному принципу мы получим только дискретное описание. Поэтому, для локализованной химической связи необходимо постулировать существование МО как нового фундаментального качества, которое не является производной от более простых структурных элементов [4, стр. 7 – 8].

Используя принцип неопределенности Гейзенберга можно получить физически

обоснованную теоретическую модель химической связи, развивая которую, в будущем, удастся получить полное теоретически строгое описание химической связи [10]. Современные же представления о химической связи (понятие о σ-связи, π-связи, одинарных связях, кратных связях и т. п.) следует рассматривать как качественные, которые очень наглядно и просто объяснили причины образования химической связи, а также дали возможность изобразить механизмы различных реакций в органической химии.

Следует отметить, что разумно предположить, что строгий количественный расчет химической связи несомненно окажет «взрывное» воздействие на саму квантовую механику, а точнее на ее понимание, трактовку и развитие ее фундаментальных основ, которые будут определятся тремя базовыми принципами:

1) принципом неопределенности Гейзенберга;

2) корпускулярно-волновым дуализмом;

3) осциляцийной гипотезой Луи де Бройля.

Можно также надеяться, что развитие теории химической связи прояснит и некоторые вопросы космологии. Поэтому, очевидно, что теория химической связи важна как для химии в целом, так и для квантовой механики и космологии.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Pauling L. The nature of the chemical bond. Application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules. J. Am. Chem. Soc. 1931, 53, 4, 1367-1400. Doi: 10.1021/ja01355a027.

2. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond (3rd ed., Oxford University Press 1960), p.111–120.

3. Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Теория строения молекул. Серия «Учебники и учебные пособия». Ростов-на-Дону: «Феникс», 1997, стр. 381. ISBN 5-222-00106-7.

4. Bezverkhniy V. D., Bezverkhniy V. V. Quantum-mechanical analysis of the MO method and VB method from the position of PQS. https://dx.doi.org/10.2139/ssrn.3066398.

5. Марч Дж. Органическая химия. Реакции, механизмы и структура. В 4-х томах. Мир, Москва, 1987 год. Том 1, стр. 17 - 18 (русский перевод с Advanced organic chemistry. Reactions, Mechanisms, and Structure. Third edition. Jerry March, Professor of Chemistry Adelphi University. New York, 1985).

6. Полинг Л. Природа химической связи. Перевод с английского М. Е. Дяткиной. Проф. Я. К. Сыркин. М.; Л.: Госхимиздат, 1947, стр. 93.

7. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика в 10 томах. Том 3. Квантовая механика. Четвертое издание. М.: Наука, 1989, стр. 19 - 21. ISBN 5-02-014421-5 (Том 3).

8. Bezverkhniy V. D., Bezverkhniy V. V. Quantum-mechanical aspects of the L. Pauling's resonance theory. p. 1. http://vixra.org/pdf/1702.0333v2.pdf , https://dx.doi.org/10.2139/ssrn.3065282

9. Flurry R. Quantum Chemistry. Introduction. Translated from English. Moscow.: Mir, 1985, p. 212.

10. Bezverkhniy V. D., Bezverkhniy V. V. Review. Benzene on the basis of the threeelectron bond. (The Pauli exclusion principle, Heisenberg's uncertainty principle and chemical bond), pp. 93 – 103. http://vixra.org/pdf/1710.0326v4.pdf , https://dx.doi.org/10.2139/ssrn.3065288.